

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторних робіт
«Електролітичне сріблення» та
«Електролітичне золотіння»

для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і
«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 2 від 24.05.2018 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2018

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт «Електролітичне сріблення» та «Електролітичне золотіння» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / Уклад. О. Л. Смірнова, О. І. Пилипенко. – Харків : НТУ «ХП», 2018. – 40 с.

Укладачі О. Л. Смірнова, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»
 О. І. Пилипенко, канд. техн. наук, ст. викл. НТУ «ХП»

Рецензент Б. І. Байрачний, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

З усіх видів гальванічних захисно-декоративних покриттів покриття дорожчими і рідкими металами, до яких відносяться покриття сріблом і золотом, відрізняються багатьма специфічними особливостями. Так, технологічні процеси осадження дорожчих і рідких металів характеризуються особливою ретельністю проведення кожної технологічної операції, ощадливим відношенням до витрачання солей цих металів і анодів.

На даний час в радіотехнічній, електротехнічній та електронній промисловості широко застосовуються покриття чистим сріблом, золотом та їх сплавами. Ці покриття підвищують електропровідність і стійкість до окиснення контактів у різних середовищах. Електричні контакти з покриттям сріблом і золотом можна паяти, вони мають великий ступінь надійності, не схильні до дії короткочасної електричної дуги. Електролітичні сплави срібла і золота з іншими дорожчими металами (платиною, паладієм, родієм) використовують для виготовлення контактів обладнання військової й космічної техніки. Сріблом покривають керамічні контакти для створення струмопровідного шару поверхні.

Покриття сріблом і золотом мають гарний і привабливий зовнішній вигляд. Тому електролітичне сріблення і золотіння широко використовуються для захисно-декоративної обробки при виготовленні ювелірних виробів та столового посуду. Ці покриття знайшли застосування у виробництві наручних годинників і коштовних канцелярських виробів.

Велике значення срібні і золоті покриття набули в медицині та стоматології. Срібні і золоті покриття мають важливу протизапальну та протимікробну дію, а золото є повністю біологічно сумісним матеріалом при контактуванні з живою тканиною.

За останні роки процеси сріблення і золотіння одержали застосування в нових галузях промисловості, розроблені нові електроліти і режими осадження. Особливу увагу при цьому науковці-дослідники приділяють розробці більш ефективних і екологічно безпечних технологічних процесів, підвищенню якості та надійності покриттів.

Тому покриття цими металами використовують, головним чином, як функціональні, тобто для надання поверхні певних властивостей.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 1

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ СРІБЛЕННЯ

Мета роботи – ознайомлення з процесом електролітичного сріблення; одержання срібного покриття на зразках із різноманітних металів; визначення основних технологічних характеристик: якості (по зовнішньому вигляду та міцності зчеплення з основою) і товщини покриття, швидкості осадження срібла, катодного виходу за струмом.

1.1. Основні теоретичні положення

1.1.1. Властивості срібла та галузі застосування срібних покриттів

Процес електролітичного сріблення знайшов широке застосування в промисловості завдяки унікальним властивостям срібних покриттів.

Срібло – м'який, пластичний метал, добре полірується. Полірована поверхня срібла має найвищий коефіцієнт відбиття світла (до 99 %) і електропровідність серед всіх благородних металів. Питома електропровідність срібла складає $62,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. У хімічному відношенні срібло характеризується високою стійкістю. На повітрі під впливом сполук сірки поверхня срібла тьмяніє через утворення сульфідних плівок, які підвищують перехідний опір та ускладнюють паяння виробів.

Срібло має густину $10,49 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ і температуру плавлення $960,5 \text{ }^\circ\text{C}$, високу теплопровідність. Твердість срібла невисока, але мікротвердість гальванічних срібних покриттів вища у 4–5 разів, а при наявності в електроліті сріблення спеціальних добавок мікротвердість покриттів зростає ще в 1,5–2 рази.

Атомна маса срібла – 107,88. Срібло легко розчиняється в нітратній кислоті, слабо – в сульфатній і практично не розчиняється в хлоридній кислоті і лугах. Нестійке срібло й у розчинах аміаку. В усіх хімічних сполуках срібло одновалентне. Із сірководнем у присутності вологи і кисню повітря срібло утворює нерозчинний у воді сульфід срібла чорного кольору.

Всі солі срібла чуттєві до світла і легко розпадаються при його впливі з утворенням темної плівки металевого срібла.

Стандартний потенціал срібла $E_0 = +0,799$ В, а його електрохімічний еквівалент $-4,025 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год})^{-1}$. Тобто для більшості металів срібні покриття виступають катодними за характером захисту від корозії і тому не захищають в умовах електрохімічної корозії.

Срібні покриття широко застосовуються в електронній, авіаційній, приладобудівній галузях промисловості для поліпшення поверхневої електропровідності, максимального зниження перехідного опору в місцях контактів та для надання поверхні оптичних властивостей. Проте срібні покриття – м'які і зазнають зносу при експлуатації, причому знос срібних покриттів, осаджених по підшару міді, більший, ніж по підшару нікелю. Для підвищення твердості та зносостійкості срібних покриттів їх легують іншими металами, такими як сурма, нікель та ін. Механічні властивості срібних покриттів також дещо поліпшуються при введенні в електроліти сріблення органічних добавок, у тому числі блискоутворювачів. В ювелірній справі покриття сріблом використовують для захисно-декоративної обробки виробів із кольорових металів.

1.1.2. Електроліти для осадження срібних покриттів

Для осадження срібних покриттів придатні тільки комплексні електроліти. З розчинів, що містять прості гідратовані іони срібла, не вдається одержати щільні компактні осадки. Мірою стійкості комплексних сполук срібла служать константа іонізації або константа нестійкості: $K_n [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 6,3 \cdot 10^{-4}$; $K_n [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 8 \cdot 10^{-22}$; $K_n [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} = 1,6 \cdot 10^{-22}$; $K_n [\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 8 \cdot 10^{-11}$; $K_n [\text{Ag}(\text{CNS})_2]^- = 0,9 \cdot 10^{-10}$; $K_n [\text{Ag}_2\text{I}_3]^- = 1,4 \cdot 10^{-14}$; $K_n [\text{Ag}(\text{SO}_3)]^{2-} = 5 \cdot 10^{-6}$.

Тривалий час сріблення здійснювалося лише з ціанідних електролітів, які є дуже токсичними. З метою їх заміни були запропоновані розчини на основі аміачних, йодидних, етилендіамінових, роданистих, тіосульфатних, сульфідних, пірофосфатних і змішаних комплексів. Але більшість з цих електролітів не отримала промислового використання через нестійкість розчинів або невисоку якість покриттів.

Внаслідок високого електропозитивного потенціалу срібла допускається осаджувати срібні покриття тільки на основу з міді та її сплавів, нікелю, хромистих і хромонікелевих сталей. Іншу основу, а також основу з вище перелічених металів, звичайно піддають попередньому мідненню з одержанням прошарку міді товщиною 3–9 мкм.

Через значну різницю між потенціалами срібла і металу основи при зануренні деталей в електроліти сріблення відбувається контактне витиснення срібла більш електронегативним металом основи, що погіршує міцність зчеплення покриття. Щоб уникнути контактного витиснення, проводять попереднє сріблення в розчинах, де контактне витиснення відсутнє або може бути усуненим при завантаженні деталей під струмом.

Замість попереднього сріблення можна застосовувати амальгамування. Але ця операція пов'язана з використанням токсичних сполук ртуті, вона неможлива для тонкостінних деталей, може бути причиною появи плям на покритті або його відшарування і тому в даний час застосовується вкрай рідко.

Ціанідні електроліти. Основними компонентами цих електролітів є комплексна сіль діціаноаргентат калію $KAg(CN)_2$ і вільний ціанід калію KCN . В ціанідних електролітах срібло присутнє у вигляді комплексних аніонів $Ag(CN)_2^-$ і $Ag(CN)_3^{2-}$, що утворюються при розчиненні ціаніду срібла $AgCN$ у розчині ціаніду калію. Якщо ліганд вводиться у вигляді $NaCN$, то якісні покриття отримати неможливо: на катоді осаджуються губчасті покриття. Це явище пов'язують зі зміною умов адсорбції іонів CN^- за різних значень електродного потенціалу.

Електролітичне виділення срібла відбувається внаслідок безпосереднього розряду на катоді комплексних аніонів $Ag(CN)_2^-$, $E_0 = -0,29$ В:



Якщо вміст вільного KCN виявиться недостатнім, аноди покриваються сольовою плівкою і переходять у пасивний стан, що небажано, оскільки це призводить до зниження концентрації срібла в розчині і на аноді стає можливим окиснення CN^- -іонів з утворенням отруйного газу – діціану. Тому вміст KCN в розчині підтримують у надлишку, але при цьому необ-

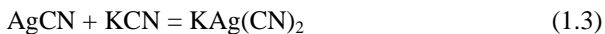
хідно мати на увазі, що при значному надлишку KCN швидкість осадження покриття знижується, оскільки зменшуються робочі густини струму і виходи за струмом; у той же час розсіювальна здатність і якість осадів поліпшуються.

Ціанідним електролітам сріблення властиві загальні недоліки ціанідних розчинів – висока токсичність, нестійкість, схильність до карбонізації. Невелика концентрація карбонатів сприяє поліпшенню електропровідності, проте в міру їх накопичення росте в'язкість розчинів, електропровідність і розсіювальна здатність погіршуються, покриття набувають жовтуватого відтінку. Допустима концентрація вуглекислого калію складає $150 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. При густинах струму, вищих за $1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, сріблення проводять із застосуванням реверсу струму, відношення катодного періоду до анодного складає 10:1 (с).

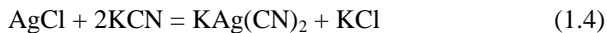
З метою зменшення концентрації ціанідних солей в електроліті, в якості депасиватору, вводять іроданід калію. Блиск покриття досягається введенням композиції поверхнево-активних речовин. Для попереднього сріблення застосовують електроліт із низькою концентрацією срібла і високою концентрацією ціаніду. При такому співвідношенні концентрацій комплексоутворювача і ліганду потенціал срібла досягає більш негативних значень, і контактне витиснення срібла основою не відбувається. До того ж завантаження деталей в електроліт попереднього сріблення здійснюють під струмом. Тривалість попереднього сріблення на підвісках складає 20–40 с. При обробці в обертальних установках час обробки збільшується до 1–3 хв, при цьому густина струму складає $1\text{--}2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Приготування розчинів рекомендують проводити в затемненому приміщенні, щоб уникнути розкладання розчинів солей срібла на світлі.

При дії розчинів KCN на прості солі срібла утворюється білий осад ціаніду срібла, який легко розчиняється в надлишку ціаніду з утворенням комплексної солі за реакціями:



або



$\text{KAg}(\text{CN})_2$ є основою ціанідного електроліту сріблення. Звичайно наявності двох компонентів (солі срібла і ціаніду калію) досить для одержання світлих і дрібнокристалічних покриттів. При цьому концентрація солей срібла може коливатися в межах від 2–3 г·дм⁻³ (у перерахунку на метал) до 40–45 г·дм⁻³.

Так електроліти попереднього сріблення звичайно містять 1–2 г·дм⁻³ срібла і 70–100 г·дм⁻³ вільного ціаніду калію, але й у цьому випадку завішування деталей в електроліт рекомендується робити під струмом. Підвищення концентрації вільного ціаніду збільшує електричну провідність електроліту, катодну поляризацію і знижує анодну поляризацію.

Подальше нарощування шару срібла до заданої товщини проводять у електроліті з високою концентрацією солей срібла і відносно низьким вмістом KCN. Наприклад, склад такого електроліту, г·дм⁻³:

$\text{KAg}(\text{CN})_2$ (у перерахунку на срібло)	30–40
KCN	35–45
Температура, °C	15–25
Катодна густина струму, А·дм ⁻²	0,1–0,2
Вихід за струмом, %	99–100
Швидкість осадження срібла, мкм·год ⁻¹	3,8–7,7

Для ванн із ціанідними електролітами є обов'язковою бортова витяжна вентиляція.

Безціанідні електроліти. До електролітів, вільних від ціаніду, належать пірофосфатно-роданідний і пірофосфатно-аміачний електроліти. В цих електролітах срібло знаходиться у виді змішаних комплексів. Введення, окрім пірофосфату, другого ліганду пояснюється необхідністю зв'язати срібло в комплекси, більш міцні, ніж пірофосфатні, для того, щоб зменшити швидкість контактного витиснення, підвищити катодну перенапругу та поляризованість. В розчинах важливо підтримувати рН у зазначених інтервалах. Зниження рН зменшує стійкість комплексів; при більш високих значеннях рН спостерігається випадання дрібнодисперсного осаду Ag_2O під час тривалої перерви в роботі електроліту.

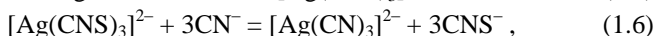
Склади деяких безціанідних електролітів сріблення і режими електролізу наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Безціанідні електроліти для осадження срібних покриттів

Склад електроліту, режим осадження покриття	Електроліт			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
<i>Склад, г·дм⁻³:</i>				
сіль срібла (у пер. на метал)	25–30	25–35	25–30	50–60
калію гексаціано(II)ферат	50–80	–	–	–
калію роданід	120–150	–	250–300	–
калію пірофосфат	–	330–380	–	–
калію йодид	–	–	–	400–450
калію карбонат	25–30	–	–	–
амонію карбонат	–	40–60	–	–
желатин	–	–	–	3–4
поліетиленгліколевий ефір	–	–	5–10	–
натрію сульфід	–	–	–	1–2
<i>Режим осадження:</i>				
рН	–	8,8–8,9	–	–
температура, °С	18–25	18–25	18–25	18–25
кат. густина струму, А·дм ⁻²	0,3–0,5	0,7–0,9	0,5–0,7	0,2–2,0
швидкість осадження, мкм·год ⁻¹	0,15–0,25	–	0,25–0,35	0,6–0,8
кат. вихід за струмом, %	100	–	100	80–100

З них найвищою розсіювальну здатність має змішаний ціанідфератно-роданідний електроліт (№ 1, табл. 1.1). Такий електроліт за всіма показниками не поступається ціанідному і разом з тим за професійною шкідливістю незрівнянно безпечніше його. З електроліту осаджуються світлі дрібнокристалічні покриття, які мають високу міцність зчеплення з основним металом, зокрема з міддю та її сплавами.

Розчинення срібла відбувається з утворенням роданідного комплексу. В процесі взаємодії роданідного комплексу з аніонами CN^- утворюється стійкий ціанідний комплекс срібла за реакціями:



Пірофосфатно-аміачний електроліт сріблення (№ 2, табл. 1.1) відноситься до полілігандних електролітів. У цьому електроліті срібло знаходиться у вигляді змішаних комплексів. Перед осадженням покриття з даного електроліту необхідно проводити попереднє сріблення.

Роданідний електроліт (№ 3, табл. 1.1) унаслідок своєї нейтральності при срібленні мідних провідників на гетинаксі, текстоліті, кераміці знайшов застосування в радіопромисловості. В цьому електроліті відновлення срібла на катоді відбувається за реакцією, $E_0 = +0,09 \text{ В}$:



При невеликих програмах та для лабораторних робіт можна використовувати йодидний електроліт (електроліт № 4, табл. 1.1). Основою електроліту є комплексна сіль KAg_2I_3 , що утворюється при розчиненні солі срібла в розчині йодиду калію:



або



В йодидному електроліті при відновленні срібла на катоді перебігають наступні реакції, $E_0 = -0,15 \text{ В}$:





Для зв'язування йоду, що виділяється на аноді, в електроліт вводять добавки сульфїту натрію.

При експлуатації або збереженні на складах деталей, що пройшли сріблення в йодидних електролітах, має місце пожовтіння шару срібла за рахунок розкладання електроліту, що залишився між кристалами срібла. Для усунення цього дефекту необхідно промивати деталі після сріблення спочатку в 20 % - ному розчині KJ, а потім – у воді.

Сульфїтний електроліт дозволяє осаджувати білі дрібнокристалічні осади, анодний процес проходить без ускладнень, тому електроліт можна застосовувати не тільки для попереднього, але і для основного сріблення. При цьому слід враховувати, що робочі густини струму і швидкість нарощування покриттів невисокі через низьку концентрацію срібла в розчині. Підвищити вміст срібла неможна, оскільки розчин втрачає стійкість.

У сульфїтному електроліті відновлення срібла відбувається з комплексних аніонів $[\text{Ag}(\text{SO}_3)]^-$. Спочатку одержують сульфїт срібла за реакцією:



Осад Ag_2SO_3 відфільтровують у темному приміщенні, промивають і розчиняють у насиченому розчині сульфїту натрію з утворенням складної солі.

Електроліт має високу розсіювальну здатність і дозволяє одержувати дрібнокристалічні покриття, які добре поліруються. Сульфїтний електроліт допускає коливання концентрації срібла (у перерахунку на метал) від 6 до 40 г·дм⁻³. Робоча температура електроліту 15–25 °C, $j_k = 0,2\text{--}0,3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, без перемішування. $BC_k = 100 \%$. Аноди виготовлені зі срібла.

Із порівняння катодних поляризаційних кривих (рис. 1.1) видно, що потенціал срібла є набагато електровід'ємнішим у ціанідному електроліті, ніж у інших електролітах сріблення. Найбільшою катодною поляризацією

з числа розглянутих електролітів характеризується ціанідфератний електроліт. Роданідний електроліт займає проміжне положення.

Хімічний склад анодів повинен відповідати сріблу марки Ср 999,9. Розміри анодів звичайно 100×50 (мм), 200×100 (мм), 300×150 (мм). Товщина – 2–10 мм. Аноди виготовляють із двома отворами для завішування діаметром 6, 10 або 15 мм в залежності від товщини.

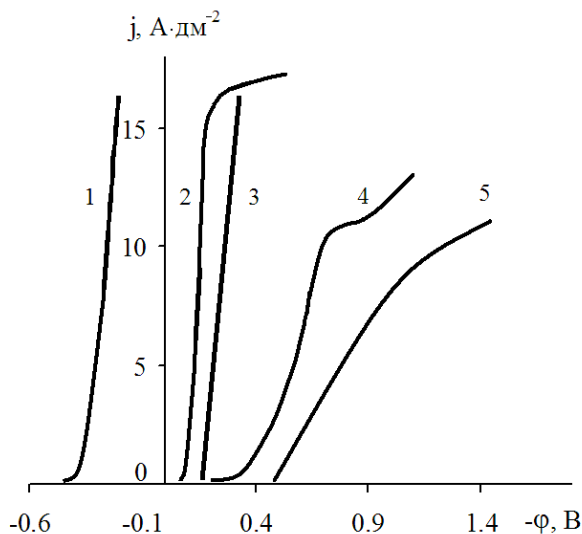


Рисунок 1.1 – Катодна поляризація при осадженні срібла з комплексних електролітів при однаковому вмісті срібла: 1 – пірофосфатний, 2 – роданідний, 3 – йодидний, 4 – ціанідфератний, 5 – ціанідний

1.1.3. Попередня підготовка поверхні деталей перед срібленням

Мідь і мідні сплави (латунь, бронза та ін.), як правило, сріблють із застосуванням попереднього сріблення. Надійною попередньою обробкою є травлення в розбавленій нітратній кислоті. Нікель перед срібленням активують у 20–30 % - ній сульфатній кислоті. Можна попередньо покривати сріблом нікель.

При срібленні цинку і цинкових сплавів вироби необхідно попередньо покривати міддю або нікелем. Для виробів із мельхіору застосовують

попереднє нікелювання. Поверхню алюмінію спочатку цинкують у цинка-тному розчині, потім попередньо покривають міддю і сріблять.

Сталь попередньо покривають міддю, нікелюють, а іноді покривають латунню. Перед срібленням нержавіючих сталей необхідно активувати поверхню у хлоридних розчинах.

1.1.4. Додаткова обробка срібних покрить

Деталі після сріблення підлягають зовнішньому огляду. Поверхня деталей повинна мати світлий молочно-матовий колір і бути рівною, гладкою, без здуттів, відшаровування, плямистості та інших дефектів.

Для захисту поверхні срібних покрить від окиснення й утворення плівок, а також для декоративної обробки срібло піддають додатковій обробці. Для цього застосовується покриття спеціальним лаком.

Добре захищають срібло покриття золотом, паладієм та родієм товщиною 0,1–0,5 мкм.

Найбільш простою операцією є хімічна пасивація срібла, яку проводять в однопроцентному розчині $K_2Cr_2O_7$, $pH = 3-4,5$. Для цього деталі витримують у розчині протягом 20 хвилин при $t = 15-25\text{ }^{\circ}C$ з частим перемішуванням або струшуванням. Отримана безбарвна пасивна плівка підвищує стійкість срібла проти окиснення при збереженні електропровідності поверхні.

1.1.5. Способи видалення неякісних срібних покрить та регенерації відходів срібла

З деталей, виготовлених із міді та її сплавів, срібло видаляють у розчині, що містить 19 об'ємних часток H_2SO_4 і 1 об'ємну частку HNO_3 . Температура розчину складає $15-25\text{ }^{\circ}C$, час витримки залежить від товщини срібного покриття. Деталі в такий розчин завантажують сухими, без слідів води і жирів, щоб уникнути перетравлювання. Деталі в процесі зняття срібла варто перемішувати. Срібло в розчині осаджують хлоридом натрію. Срібне покриття з деталей із корозійностійкої сталі, алюмінієвих і титанових сплавів знімають у концентрованій нітратній кислоті. При цьому не-

обхідно строго стежити, щоб у кислоту не потрапила вода. Також срібло з деталей знімають у розчині йодиду калію і металевого йоду при 40–50 °С.

Срібло з відпрацьованих електролітів осаджують за допомогою перекису водню в хлорид срібла. При цьому на 1 л електроліту додавають 3 л H_2SO_4 (1,84) і 1 л HNO_3 (1,4). Розчин випарюють, охолоджують до кімнатної температури, додають 20 л води (на 1 л електроліту) та кип'ятять до повного розчинення осаду сульфату срібла, після чого срібло осаджують концентрованим розчином хлориду натрію ($200 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$). Розчин відстоюють протягом доби, а осад AgCl ретельно відмивають від кислот (до нейтральної реакції) і слідів міді, сушать і використовують для коректування електролітів сріблення.

Запитання для самоконтролю:

1. Які властивості й призначення срібних покриттів? Перелічіть області застосування покриттів сріблом.
2. Чому срібні покриття осаджують тільки з комплексних електролітів? Яке значення мають при цьому добавки та поверхнево-активні речовини?
3. Назвіть найбільш відомі електроліти сріблення, проведіть для них порівняльний аналіз.
4. Чому в електролітах сріблення відбувається контактне витиснення срібла? Який механізм даного процесу? Якими способами можна йому запобігти?
5. Дайте обґрунтування робочого складу будь якого електроліту попереднього сріблення.
6. Які аноди використовуються для проведення процесу попереднього і основного сріблення?
7. Опишіть електродні реакції, які перебігають на катоді й аноді в електролітах сріблення.
8. Як впливає характер основи деталі на вибір попередньої підготовки поверхні та складу робочого електроліту сріблення?
9. Назвіть призначення й види додаткової обробки срібних покриттів.
10. Якими способами можна видалити неякісні срібні покриття?

11. Які способи дозволяють вилучити срібло з відпрацьованих електролітів сріблення?
12. Охарактеризуйте сучасні проблеми охорони праці робочих та захисту довкілля при одержанні гальванічних покриттів сріблом.

1.2. Практична частина

1.2.1. Задачі

1. Лужний ціанідний електроліт сріблення містить 25 г срібла у перерахунку на метал. Розрахуйте, скільки нітрату срібла, в якості вихідної солі, знадобиться технологу для приготування цього електроліту? Скільки при цьому утвориться комплексної солі срібла – діціаноаргентату калію та яку кількість ціаніду калію необхідно взяти для проведення хімічної реакції, щоб зв'язати все срібло в комплекс?

2. Швидкість осадження срібного покриття з ціанідного електроліту з добавкою роданіду калію складає $0,75 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$. Скільки часу повинен тривати електроліз, щоб осадити шар срібла товщиною 15 мкм?

3. Яку величину електричного струму необхідно виставити на стабілізованому джерелі постійного струму при срібленні в ціанідному електроліті, якщо рекомендована робоча густина катодного струму дорівнює $1,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, а деталь із габаритними розмірами $200 \times 250 \text{ мм}$ повинна покриватися сріблом повністю з двох сторін?

4. Розрахуйте катодний вихід за струмом для змішаного гексаціанофератно-роданідного електроліту сріблення, якщо відомо, що швидкість осадження срібного покриття складає $0,2 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$, а процес осадження срібла проводиться при катодній густині струму $0,4 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

5. Товщина срібного покриття на поверхні циліндричної деталі складає 6 мкм. Процес сріблення здійснюється в йодидному електроліті. Розрахуйте тривалість електролізу при катодній густині струму $1,2 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ та виході за струмом 90 %. Скільки грамів срібла має важити катодний осад на зовнішній поверхні циліндру довжиною 150 мм і діаметром 24 мм?

6. Розрахуйте масу компонентів електроліту (сульфіту срібла та сульфїту натрію) і води, необхідних для приготування ванни сріблення, якщо сульфїтний електроліт містить $10\text{--}12 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ срібла (у перерахунку на метал) та $280\text{--}320 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ сульфїту натрію. Густина розчину електроліту дорівнює $1,08 \text{ кг}\cdot\text{дм}^{-3}$, а об'єм ванни становить 15 дм^3 .

7. Одним зі способів лабораторного контролю закінчення процесу сріблення є послідовне включення в ланцюг електролізу мідного кулонометра, катод якого завішується на коромисло чашкових ваг. Після досягнення розрахованого приросту ваги мідний катод кулонометра опускається, розриваючи електричний ланцюг ванни сріблення. Розрахуйте необхідний приріст ваги катоду мідного кулонометра за період сріблення, якщо у ванні сріблення, що послідовно встановлена з кулонометром, завішуються деталі з загальною поверхнею – $21,6 \text{ дм}^2$, які повинні бути покриті шаром срібла товщиною 30 мкм . Яка тривалість сріблення при катодній густині струму $0,2 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ та виході за струмом 100% ? Які питомі витрати срібла на 1 м^2 покриття (без обчислювання витрат срібла при механічних втратах електроліту)?

1.2.2. Методика проведення експерименту

Досліди проводять відповідно до завдання, що видається викладачем. Для проведення лабораторної роботи використовують готовий електроліт (з табл. 1.2) та збирають електричну схему електролізу для осадження покриття (Додаток 1).

Перед нанесенням срібних покриттів поверхня зразків повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових і оксидних плівок. Підготовку поверхні зразків перед нанесенням покриття сріблом проводять, залежно від матеріалу зразків за стандартною методикою (Додаток 2) і за попереднім узгодженням із викладачем.

Якщо підготовлений зразок підлягає зважуванню (для визначення виходу за струмом), то після активації та промивання холодною водою поверхня зразку повинна бути швидко висušена (щоб уникнути окиснення).

За обраною катодною густиною струму і площею робочої поверхні катода розраховують силу електричного струму I (А):

$$I = j_k \cdot S_k, \quad (1.14)$$

де j_k – катодна густина струму, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$; S_k – площа поверхні катода, дм^2 .

Приріст ваги на катоді визначається гравіметричним методом – шляхом зважування його у висушеному стані на аналітичних вагах до і після проведення досліду.

Катодний вихід за струмом BC_k (%) розраховують за формулою:

$$BC_k = (\Delta m / (K_{Ag} \cdot I \cdot \tau)) \cdot 100, \quad (1.15)$$

де Δm – маса металу, що виділилася на катоді, г; K_{Ag} – електрохімічний еквівалент срібла, $\text{г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год})^{-1}$; I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, год.

Товщину срібного покриття δ (мкм) розраховують за формулою:

$$\delta = (\Delta m / (\rho_{Ag} \cdot S)) \cdot 10^4, \quad (1.16)$$

де ρ_{Ag} – густина срібла, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; S – поверхня катода, см^2 .

Швидкість осадження ν ($\text{мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$) розраховують за формулою:

$$\nu = \delta / \tau, \quad (1.17)$$

де δ – товщина срібного покриття, мкм; τ – тривалість електролізу, хв.

Якість покриття оцінюють за стандартною методикою для оцінювання зовнішнього вигляду срібних покриттів та міцності зчеплення їх з основним металом (Додаток 3).

1.2.3. Завдання для виконання роботи

Провести електролітичне сріблення зразків згідно з наступними варіантами роботи:

1. Електроліт № 2, основа – мідь;
2. Електроліт № 2, основа – латунь;
3. Електроліт № 3, основа – бронза;
4. Електроліт № 3, основа – мідь;
5. Електроліт № 4, основа – нікель;
6. Електроліт № 4, основа – латунь.

Оцінити якість осадженого срібного покриття (візуально), міцність зчеплення з основою. Розрахувати катодний вихід за струмом, товщину покриття і швидкість осадження срібла. Дані звести в таблицю 1.2.

Таблиця 1.2 – Технологічні показники процесу електролітичного сріблення в _____ електроліті

Δm , г	I , А	τ , год	BC_k , %	δ , мкм	ν , мкм·хв ⁻¹

Дати пояснення отриманим результатам на підставі наданого теоретичного матеріалу. Зробити висновки стосовно роботи дослідженого електроліту сріблення та якості отриманих срібних покриттів.

1.2.4. Необхідні прилади й реактиви

- Джерело стабілізованого постійного електричного струму з регулятором напруги;
- Міліамперметр, вольтметр;
- Електролізер із термостійкого скла місткістю 0,1 дм³;
- Катоди з міді, нікелю, латуні та бронзи;
- Аноди зі срібла марки Ср 999,9;
- Сода для хімічного знежирення електродів;
- Розчини для активації електродів;

- Вода дистильована для промивки електродів;
- Електроліти сріблення;
- Хімічні стакани об'ємом 0,1–0,2 дм³;
- Електроплитка;
- Ваги аналітичні;
- Фільтрувальний папір.

1.2.5. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
- 5) викладення результатів досліду та основних спостережень, отриманих при його проведенні;
- б) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТБУЗ-ХПІ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ЗОЛОТІННЯ

Мета роботи – ознайомлення з процесом електролітичного золотіння; одержання золотого покриття на зразках із різноманітних металів; визначення основних технологічних характеристик: якості (по зовнішньому вигляду та міцності зчеплення з основою) і товщини покриття, швидкості осадження золота, катодного виходу за струмом.

2.1. Основні теоретичні положення

2.1.1. Властивості золота та галузі застосування золотих покриттів

Золото – м'який метал, добре полірується, має високий коефіцієнт відбиття. Питома електропровідність золота ($45,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) дещо нижча, ніж у срібла, але на відміну від срібла вона не змінюється з часом при експлуатації в агресивних середовищах, в умовах зміни температур.

Атомна вага 196,967, температура плавлення $1063,4 \text{ }^\circ\text{C}$, густина $19,32 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. В сполуках золото може перебувати в одновалентному або в трьохвалентному стані. Стандартний потенціал Au (I) $E_0 = +1,686 \text{ В}$, а Au (III) $E_0 = +1,506 \text{ В}$, тобто за характером захисту основи від корозії золоті покриття відносять до катодних. Електрохімічні еквіваленти – для одновалентного золота $7,357 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год})^{-1}$, для трьохвалентного – $2,45 \text{ г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год})^{-1}$.

З метою підвищення твердості, зносостійкості та отримання різних відтінків покриттів осаджують сплави золота з нікелем, кобальтом, сріблом, кадмієм, міддю, цинком, оловом. Якщо раніше золото використовувалось, головним чином, в ювелірній промисловості та для захисту лабораторного інструменту (пінцетів, гирьок для аналітичних ваг), то тепер покриття золотом застосовують переважно в електронній техніці. Це пояснюється тим, що золото має високу стійкість до окиснення, корозії, низький перехідний опір, добре паяється. Золоті покриття є одними з самих надійних,

їх використовують в апаратурі, яка повинна безперебійно працювати протягом тривалого часу.

При осадженні покритть золотом на основу з міді та її сплавів треба вживати заходи щодо запобігання дифузії компонентів основи в покриття, інакше це призведе до погіршення електричних характеристик та посилить корозійні процеси. Уникнути цього явища можна, якщо між основою і покриттям нанести бар'єрний прошарок. Одним з найбільш надійних бар'єрних матеріалів є нікель. Навіть при товщині прошарку 1,5–2 мкм він запобігає проникненню міді та цинку в золоте покриття.

2.1.2. Електроліти для осадження золотих покритть

Ціанідні електроліти. Головним чином використовують ціанідні електроліти золотіння, які залежно від рН розділяються на лужні, нейтральні і кислі. Склади електролітів та режими електролізу наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Ціанідні електроліти золотіння

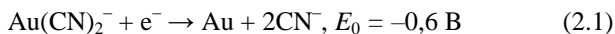
Компоненти і режим осадження покрить	Електроліт			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
<i>Склад, г·дм⁻³:</i>				
Au металеве	4–10	8–12	8–12	1,5–2
KCN вільний	10–20	–	–	–
Цитратна кислота	–	18–20	50–140	–
Калію цитрат	–	150–160	–	45–50
тризамінний водний				
K ₃ PO ₄ ·H ₂ O	–	35	–	–
Tl ₂ SO ₄	–	0,0007–0,0008	–	–
CoSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	–	0,3–0,4
<i>Режим осадження:</i>				
pH	11–12	6,5–7,5	4,5–6	4–4,5
Температура, °C	18–30	60–80	20–60	20–30
Густина струму, А·дм ⁻²	0,1–0,3	0,5–1	0,3–0,5	1–2
Швидкість осадження, мкм·хв ⁻¹	0,03–1	0,2–0,4	0,13–0,25	0,4–0,8

Золото в електролітах знаходиться в одновалентному стані у вигляді діціаноаурату калію KAu(CN)₂. Ціанідні комплекси золота настільки міцні ($K_n = 5 \cdot 10^{-39}$), що зсув потенціалу золота в бік електронегативних значень набагато перевищує зсув потенціалу срібла в аналогічних розчинах. Внаслідок цього контактне витиснення золота з цих розчинів міддю або іншими металами не відбувається, що дозволяє здійснювати безпосереднє золотіння будь-якої основи.

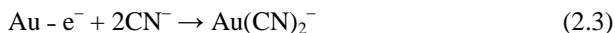
Осадження золотих покриттів із лужних ціанідних електролітів супроводжується значними перенапругою та поляризацією, що обумовлює дрібнокристалічність осадів, високу розсіювальну здатність. Проте продуктивність процесу невисока внаслідок низьких робочої густини струму та виходу за струмом. Останній не перевищує 60–70 % і з ростом густини струму падає.

Електродні реакції в лужному електроліті золотіння:

на катоді:



на аноді:



Золото – дорогоцінний метал, тому його концентрацію в електролітах підтримують як можна нижчою при значному надлишку вільного ціаніду. В лужні електроліти (рН = 11–14) ціанід вводиться тільки у вигляді KCN. Заміна ціаніду калію на ціанід натрію неприпустима, оскільки на золотих анодах утворюється плівка важкорозчинної солі $\text{NaAu}(\text{CN})_2$, яка переводить анод у пасивний стан. Надлишок вільного ціаніду потрібний для рівномірного розподілу металу та для активного розчинення анодів. Це разом із низьким вмістом золота знижує допустимі робочі густини струму.

Для підвищення густини струму електроліт підігрівають до температури 40–50 °С. Лужні електроліти (табл. 2.1, розчин № 1) характеризуються високою якістю покриття та гарною розсіювальною здатністю. Катодний вихід за струмом знаходиться в межах 65–80 %.

Нейтральні розчини (табл. 2.1, розчин № 2), окрім солі золота, містять фосфати та цитрати, які виконують роль буфера (рН = 6,5–7,5). Вміст вільного ціаніду не перевищує $1\text{--}2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, вихід металу за струмом близький до 100 %. Покриття – пластичні. Проте ці розчини мають низьку стабільність, що обмежує їх використання в промисловості. Аноди – нерозчинні.

Особливістю ціанідних комплексів золота є те, що вони залишаються досить міцними і при зниженні рН до значень 3,5–5, за яких ціанідні комплекси інших металів руйнуються.

Кислі електроліти золотіння (табл. 2.1, розчини № 3, 4) містять комплексну сіль золота – діціаноаурат калію та цитратну кислоту. Остання і забезпечує необхідний рівень кислотності та буферної ємності. Електроліз проводиться з нерозчинними анодами, виготовленими з титану з нанесеним на нього тонким шаром платини або оксидів рутенію. Задовільні технологічні характеристики та низька токсичність сприяють досить широ-

кому використанню цитратних електролітів. Недоліками цих електролітів є порівняно невелика тривалість їх служби.

В процесі електролізу на аноді, крім виділення кисню, перебігає побічна реакція – окиснення цитратної кислоти. Продукти окиснення накопичуються в розчині, і він набуває темного кольору. Окрім того, цитратний електроліт потребує частого коригування як за вмістом золота через нерозчинні аноди, так і за кислотністю. Розсіювальна здатність кислих електролітів, як і нейтральних, помітна нижче, ніж лужних. Ці електроліти відрізняються більшими робочими густинами струму і більшими швидкостями осадження, але внаслідок меншої катодної поляризованості за розсіювальною здатністю вони поступаються лужним розчинам.

Електроліт № 2 дозволяє здійснювати золотіння в обертальних установках. Для нього рекомендують безперервну фільтрацію. Електроліт № 3 застосовують при обробці деталей як на підвісках, так і насипом (при зниженні вмісту золота до $4\text{--}6\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$). Осадження покрить проводять при перемішуванні електроліту коливанням катодних штанг. Електроліт № 4 призначений для попереднього золотіння міді, нікелю та їх сплавів перед основним золотінням. Аноди у всіх ваннах застосовують нерозчинні – з платинованого титану. Анодну густину струму підтримують у межах $0,25\text{--}0,5\text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$.

Для приготування електролітів розчин діціаноаурату калію розчиняють у розчині цитратної кислоти (чи її солей) або в розчині ціаніду калію.

Безціанідні електроліти золотіння. В якості безціанідних електролітів золотіння в промисловості використовують переважно гексаціанофератні електроліти. Золото в цих електролітах знаходиться у виді тривалентних, а не одновалентних іонів, як у ціанідних розчинах. Електроліз можна вести як з нерозчинними, так і з розчинними золотими анодами. Гексаціанофератний електроліт поступається ціанідним за якістю покрить, розсіювальною здатністю, виходом за струмом. Треба відзначити, що хоча в складі електроліту відсутні ціаніди, безціанідним цей електроліт можна назвати лише умовно, оскільки при його приготуванні та експлуатації в розчині неминуче утворюються іони CN^- .

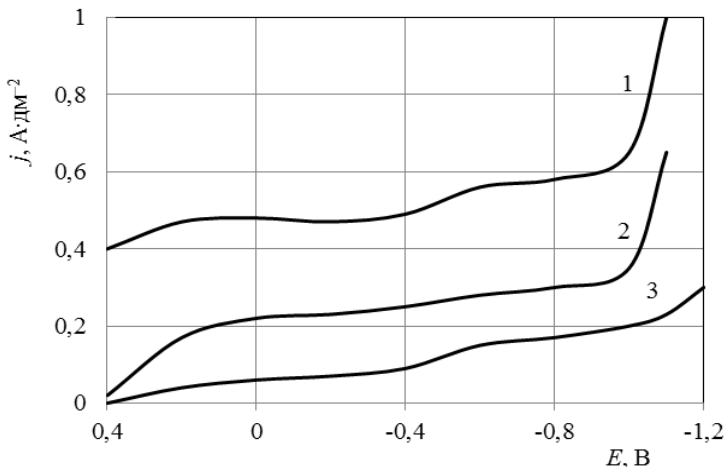


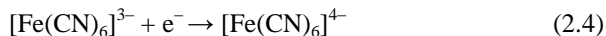
Рисунок 2.1 – Криві катодної поляризації золота в гексаціанофератних електролітах з концентрацією $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$):
1 – 15,0; 2 – 5,0; 3 – 1,7.

Для приготування гексаціанофератного електроліту золотіння розчиняють окремо гексаціаноферат (II) калію $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та безводну соду. Розчини зливають разом, кип'ять і в кип'ячий розчин поступово вводять гарячий розчин хлорного золота. Для підвищення виходу за струмом та покращення якості покриття електроліт рекомендують прокип'ятити протягом 4–5 годин, після чого він готовий до експлуатації.

Наприклад, склад такого електроліту, $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$:

Хлорне золото AuCl_3	2,65
(у перерахунку на метал)	1,5
Гексаціаноферат калію $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15
Сода безводна	15
Температура, $^{\circ}\text{C}$	50
Густина струму, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	0,1–0,2
Вихід за струмом, %	25–35

Крім реакції (2.1) і (2.2) на катоді перебігає реакція відновлення гексаціаноферату калію, потенціал якої більш електропозитивний, ніж потенціал відновлення золота



За рахунок цієї реакції вихід за струмом у гексаціанофератному електроліті золотіння менше 30 %. Проте покриття золотом є світлими, гладкими, мають підвищену твердість і відбивну здатність. Такі ж результати дає накладання асиметричного струму на постійний струм. Гексаціанофератні електроліти, що застосовуються на практиці, мають різноманітні склади залежно від вмісту в них золота.

Найбільш відомі на даний час безціанідні електроліти золотіння представлені в таблиці 2.2.

В якості солі золота для електролітів № 1 і № 2 використовують хлорне золото. Додатки в електроліт № 1 роданиду калію і калій-натрій тартрату застосовуються для осадження з розчинними анодами у реверсивному режимі. Коректування електролітів, що працюють із нерозчинними анодами, полягає в додаванні концентрату, який готують за принципом звичайного електроліту. Електроліт № 2 застосовують для одержання товстих осадів. Електроліт № 3 є етилендіаміновим електролітом, в який золото вводиться у виді сульфідного комплексу. Етилендіаміновий електроліт застосовують для золотіння деталей нескладної форми. При цьому покриття з нього мають дзеркальний блиск, але більш поруваті, ніж із ціанідного електроліту.

Таблиця 2.2 – Склади безціанідних електролітів золотіння

Компоненти електроліту і режим електролізу	Електроліт			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
<i>Склад, г·дм⁻³:</i>				
Золото (у перерах. на метал)	4	25–40	3–5	4–10
Гексаціаноферат калію	200	–	–	–
Натрій вуглекислий	65	–	–	–
Калій роданистий	100	–	–	–
Сегнетова сіль	60–70	–	–	–
Натрію хлорид	–	10–30	–	–
Сульфатна кислота	–	10–20	–	–
Хлоридна кислота	–	20–50	–	–
Етилендіамін (20 % розчин)	–	–	30–90	—
Амонію сульфат	–	–	10	–
Натрію сульфат	–	–	10	20–40
Натрію сульфід	–	–	–	20–30
Трилон Б	–	–	–	15–20
<i>Режим осадження:</i>				
pH				9–10
Температура, °C	50–60	70	40	30–70
Густина струму, А·дм ⁻²	0,2–0,3	до 10	0,4–0,8	0,1–0,3

В електроліті № 4 золото присутнє у виді дісульфітаурату натрію $\text{Na}_3(\text{Au}(\text{SO}_3)_2)$. Для підвищення електропровідності та поліпшення буферних властивостей розчинів рекомендується застосовувати солі фосфатної, ацетатної або тартратної кислот. До переваг сульфідних електролітів слід віднести високу розсіювальну здатність та можливість одержувати блискучі покриття з високою пластичністю. Адгезія покрить поліпшується при підвищенні температури електроліту до 50–70 °C. Однак і в цьому випадку рекомендується наносити на вироби підшар золота з розбавленого ціанідного електроліту. Суттєвим недоліком сульфідних електролітів золотіння є їх нестабільність. В процесі зберігання електроліту відбувається поступове окиснення сульфіту до сульфату киснем повітря. Крім того,

сульфат-іони відновлюються на катоді до $S_2O_4^{2-}$, які в свою чергу відновлюють золото до металу. Для видалення дрібнодисперсних частинок металевих золотів з об'єму електроліту необхідно застосовувати фільтрацію.

2.1.3. Додаткова обробка позолочених виробів

Позолочені вироби часто піддають поліруванню. Дрібні вироби полірують у лужному розчині в гальтувальних барабанах зі сталевими кульками. Крупні вироби можна полірувати вручну, на полірувальному станку, крацюючи поверхню м'якими латунними щітками або за допомогою процесу електрополірування. До операцій обробки відноситься також тонування виробів під ювелірне золото 585°. Тонування полягає у повторному золотінні виробів (після їх механічного полірування) в електроліті золотіння з добавками солей міді. Товщина покриття – 0,2–0,3 мкм.

2.1.4. Золотіння без зовнішнього джерела струму

Контактне золотіння застосовується для одержання дуже щільних і рівномірних покриттів, які відрізняються високою міцністю зчеплення, якщо не потрібні покриття великої товщини. Цей метод не потребує джерела зовнішнього струму при електролізі. Різниця потенціалів, що необхідна для осадження золота, створюється гальванічним елементом, в якому катодом служить поверхня виробу, зануреного в електроліт золотіння, а анодом – пластина цинку. Цинкова пластина занурюється в концентрований розчин хлориду натрію та з'єднується з виробом мідною проволокою.

Золотіння способом занурення засновано на створенні різниці потенціалів на межі поверхні металу, що покривається та граничного шару електроліту. Покриття високої якості одержуються лише на латунних або покритих латунню деталях. Тому деталі з інших металів попередньо латунюють із товщиною шару 1–2 мкм. Процес автоматично припиняється при одержанні шару золота товщиною 0,1 мкм, але покриття є щільним, глянцеvim і має високу адгезію (міцне зчеплення з поверхнею деталі). Для золотіння способом занурення можна застосовувати склади розчинів, наведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Розчини для контактних покриттів золотом

Найменування компонентів і режим роботи	Розчин		
	№ 1	№ 2	№ 3
<i>Склад, г·дм⁻³:</i>			
Хлорне золото AuCl ₃	0,4	3,5	1,5
Кислий вуглекислий калій KHCO ₃	150	–	100
Хлорид натрію NaCl	–	2	–
Сульфід натрію Na ₂ SO ₃	–	30	–
Гексаціаноферат калію K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	–	3	–
<i>Режим:</i>			
Температура, °C	70–80	70–80	70–80
Витримка, хв.	3–5	5–10	5–10

2.1.5. Способи видалення неякісних золотих покриттів та регенерації електролітів золотіння

В ціанідних електролітах потенціал золота (електронегативний) стає більше, ніж у срібла. Цю властивість золота використовують у більшості випадків для зняття неякісних покриттів для деталей із міді, нікелю та їх сплавів. Розчин містить NaCN (120 г·дм⁻³) і H₂O₂ (35 мл·л⁻¹), температура розчину – кімнатна. Перекис водню додавають у розчин малими порціями безпосередньо перед видаленням покриття.

Зі сталі або латуні золото знімають у розчині (в г·дм⁻³):

Гексаціаноферат калію 50

Ціанід калію 20

Карбонат калію 10

Калій кислий фосфорнокислий до pH = 9

Режим: температура розчину 45–50 °C, напруга 2,5–3 В, катод – з платинованого титану або золота.

Покриття чистим золотом або його сплавом із міддю знімають без ушкодження основи за допомогою анодного розчинення в H₂SO₄ (1,84 г·дм⁻³). В якості катоду застосовують свинець. При товщині покрит-

тя 3–5 мкм процес закінчується через 15–20 хвилин ($j_a = 3\text{--}5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$). Закінчення процесу характеризується стрибком напруги від 4 до 12 В.

Із ціанідних розчинів (після видалення неякісних покриттів) чи з відпрацьованих електролітів золото відновлюють на катоді (умови такі ж самі, що і при золотінні) або вилучають за допомогою цинкового чи алюмінієвого порошку. Осад, що випадає в результаті реакції відновлення золота, оброблюють хлоридною кислотою для переводу в розчин цинку, а потім нітратною кислотою для видалення домішок срібла і міді. Промитий осад використовують у виді зворотних відходів.

Золоті покриття, що були зняті в царській горілці, упарюють і розбавляють водою. В розчин додають залізний купорос, підкислений хлоридною кислотою, доки не випаде осад золота у вигляді темного порошку. Цей порошок застосовують для приготування хлорного золота.

Запитання для самоконтролю:

1. Які властивості й призначення золотих покриттів? Перелічіть області застосування покриттів золотом.
2. Чому золоті покриття осаджують тільки з комплексних електролітів?
3. Назвіть найбільш відомі електроліти золотіння, проведіть для них порівняльний аналіз.
4. Чи відбувається контактне витиснення золота в електролітах золотіння? Якими способами можна йому запобігти?
5. Як впливає рН електроліту на процес електролітичного осадження золота з ціанідних електролітів?
6. Які аноди використовуються для проведення процесу золотіння?
7. Опишіть електродні реакції, які перебігають на катоді й аноді в ціанідних електролітах золотіння.
8. Як впливає складність конфігурації деталі на вибір складу робочого електроліту золотіння?
9. Охарактеризуйте види додаткової обробки позолочених виробів.
10. Як можна одержати золоті покриття без застосування зовнішнього джерела струму?
11. Якими способами можна видалити неякісні золоті покриття?

12. Які способи дозволяють вилучити золото з відпрацьованих електролітів золотіння?

2.2. Практична частина

2.2.1. Задачі на процес золотіння

1. Визначте час осадження 1,72 г покриття з лужного ціанідного електроліту золотіння, якщо швидкість осадження золота при кімнатній температурі дорівнює в середньому $0,065 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$, а при нагріванні до 50°C – $0,11 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$. Катодний вихід за струмом у першому випадку складає 75 %, а у другому – 65 %. Поверхня деталі, що покривається з двох сторін золотом, має габаритні розміри $1 \times 1,5 \text{ дм}$. Розрахуйте силу електричного струму на ванні для двох режимів осадження покриття.

2. Розрахуйте необхідну кількість діціаноаурату калію в лужному ціанідному електроліті золотіння для приготування ванни з об'ємом 5 дм^3 , якщо електроліт має склад: комплексна сіль золота KAu(CN)_2 (у перерахунку на метал) $4\text{--}10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; KCN техн. (вільний) $10\text{--}20 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Скільки ціаніду калію знадобиться для приготування такого електроліту? Яка кількість хлорного золота (в якості вихідній солі) для цього необхідна?

3. Розрахуйте масу хімікатів (хлорного золота AuCl_3 , ціаніду калію KCN , цитратної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) для приготування ванни кислого ціанідного електроліту золотіння з об'ємом 10 дм^3 , який має такий склад: KAu(CN)_2 (у перерахуванні на метал) – $8\text{--}12 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – $50\text{--}140 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

4. Визначте густину струму на анодах з платинованого титану в кислому ціанідному електроліті золотіння, якщо відомо, що співвідношення анодної й катодної поверхні дорівнює 4:1. Швидкість осадження золота з такого електроліту складає $0,025\text{--}0,05 \text{ мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$, а катодний вихід за струмом у середньому дорівнює 79 %.

5. В електроліті попереднього золотіння на основі діціаноаурату калію та лимонної кислоти час електролізу складає 30 с при катодній густині струму $0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Визначте катодний вихід за струмом та швидкість осадження покриття золотом, якщо товщина шару дорівнює $0,1 \text{ мкм}$.

6. Якої товщини шар золота можна виділити на графітовому катоді з відпрацьованого електроліту золотіння, якщо концентрація золота в електроліті (у перерахуванні на метал) – $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, об'єм розчину електроліту золотіння – 3 дм^3 , робоча катодна густина струму – $0,1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, а габаритні розміри пластини катода – $0,5 \times 1 \text{ дм}$. Розрахуйте час електролізу, якщо катодний вихід за струмом при цьому дорівнює 82 %.

7. Нанесення на деталі шару золота товщиною 3 мкм здійснюється в ціанідному електроліті при катодній густині струму $0,3 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ з виходом за струмом 70 %. Розрахуйте тривалість процесу золотіння та питомі втрати золота на 1 дм^2 покриття (без обчислювання його втрат).

8. Для вилучення золота з вторинної сировини використовували електричні контакти. Вага партії контактів складала 7 кг. Вага одного контакту дорівнює 0,15 г. Площа поверхні одного контакту – 90 мм^2 . Покриття золотом на контактах має середню товщину 2 мкм і представляє собою сплав золото-мідь із вмістом міді 10 %. Визначте, яку кількість чистого золота можна вилучити з даної партії сировини, якщо виробничі втрати дорогоцінного металу при його переробці складають приблизно 3 %.

9. Для анодного розчинення золотих покриттів із позолочених по нікелю електричних контактів (без ушкодження основи деталей) в якості електроліту можна використовувати концентровану сульфатну кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) при анодній густині струму $3\text{--}5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Розрахуйте тривалість електрохімічного розчинення золотих покриттів із партії деталей контактів (див. попередню задачу), якщо анодний вихід за струмом при цьому дорівнює 95 %.

2.2.2. Методика проведення експерименту

Досліди проводять відповідно до завдання, що видається викладачем. Для проведення лабораторної роботи використовують готовий безціанідний електроліт золотіння (з табл. 2.2) та збирають електричну схему електролізу для осадження покриттів (Додаток 1).

Перед нанесенням золотих покриттів поверхня зразків повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових і оксидних плівок. Підготовку поверхні зразків перед нанесенням покриття золотом прово-

дять залежно від матеріалу зразків за стандартною методикою (Додаток 2) і за попереднім узгодженням із викладачем. Якщо підготовлений зразок підлягає зважуванню (для визначення виходу за струмом), то після активації та промивання холодною водою поверхня зразку повинна бути швидко висušена (щоб уникнути окиснення).

За обраною катодною густиною струму і площею робочої поверхні катода розраховують силу електричного струму I (А):

$$I = j_{\kappa} \cdot S_{\kappa}, \quad (2.4)$$

де j_{κ} – катодна густина струму, $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$; S_{κ} – площа поверхні катода, дм^2 .

Приріст ваги на катоді визначається гравіметричним методом – шляхом зважування його у висušеному стані на аналітичних вагах до і після проведення досліду.

Катодний вихід за струмом BC_{κ} (%) розраховують за формулою:

$$BC_{\kappa} = (\Delta m / (K_{\text{Au}} \cdot I \cdot \tau)) \cdot 100, \quad (2.5)$$

де Δm – маса металу, що виділилася на катоді, г; K_{Au} – електрохімічний еквівалент золота, $\text{г} \cdot (\text{А} \cdot \text{год})^{-1}$; I – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, год.

Товщину золотого покриття δ (мкм) розраховують за формулою:

$$\delta = (\Delta m / (\rho_{\text{Au}} \cdot S)) \cdot 10^4, \quad (2.6)$$

де ρ_{Au} – густина золота, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; S – поверхня катода, см^2 .

Швидкість осадження v ($\text{мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$) розраховують за формулою:

$$v = \delta / \tau, \quad (2.7)$$

де δ – товщина золотого покриття, мкм; τ – тривалість електролізу, хв.

Якість покриття оцінюють за стандартною методикою для оцінювання зовнішнього вигляду золотих покриттів та міцності зчеплення їх з основним металом (Додаток 3).

2.2.2. Завдання для виконання роботи

Провести електролітичне золотіння згідно з наступними варіантами:

1. Електроліт № 2, основа – срібло;
2. Електроліт № 2, основа – нікель;
3. Електроліт № 2, основа – мідь;
4. Електроліт № 4, основа – нікель;
5. Електроліт № 4, основа – срібло;
6. Електроліт № 4, основа – мельхіор.

Оцінити якість золотого покриття (візуально), міцність його зчеплення з основою. Розрахувати катодний вихід за струмом, товщину покриття і швидкість осадження золота. Отримані дані звести в таблицю 2.4.

Таблиця 2.4 – Технологічні показники процесу електролітичного золотіння в _____ електроліті

Δt , г	I , А	τ , год	BC_{κ} , %	δ , мкм	ν , мкм/хв

Дати пояснення отриманим результатам на підставі теоретичного матеріалу. Зробити висновки стосовно роботи дослідженого електроліту золотіння та якості отриманих покриттів.

2.2.3. Необхідні прилади й реактиви

- Джерело стабілізованого постійного електричного струму з регулятором напруги;
- Міліамперметр, вольтметр;
- Електролізер із термостійкого скла місткістю 0,1 дм³;
- Катоди зі срібла, нікелю, мельхіору;
- Аноди з платинованого титану;
- Сода для хімічного знежирення електродів;
- Розчини для активації електродів;

- Вода дистильована для промивки електродів;
- Електроліти золотіння;
- Хімічні стакани об'ємом 0,1–0,2 дм³;
- Електроплитка;
- Ваги аналітичні;
- Фільтрувальний папір.

2.2.4. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
- 5) викладення результатів досліду та основних спостережень, отриманих при його проведенні;
- б) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТВУЗ-ХПИ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

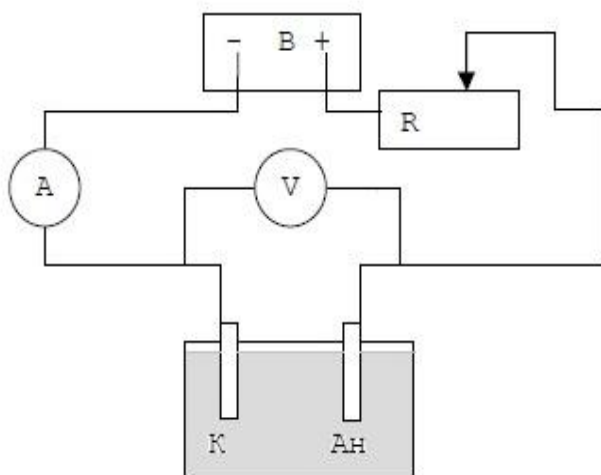
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Берсирова О.Л. Электроосаждение серебра : монография / О.Л. Берсирова, С.В. Бык, В.С. Кублановский. – Киев : МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013. – 168 с.
2. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва : Підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків : НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с.
3. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование / Г.К. Буркат; под. ред. П.М. Вячеславова. – Л. : Машиностроение, 1984. – 86 с.
4. Гальванотехника: справ. изд. / Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. [и др.]; под ред. Ф.Ф. Ажогина. – М. : Metallurgy, 1987. – 736 с.
5. Вячеславов П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов / П.М. Вячеславов, С.Я. Грилихес, Г.К. Буркат, Е.Г. Круглова. – Л. : Машиностроение, 1970. – 248 с.
6. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов / А.М. Ямпольский. – Л. : Машиностроение, 1971. – 126 с.
7. Электроосаждение металлических покрытий: справ. изд. / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М. : Metallurgy, 1985. – 288 с.
8. Халилов И.Х. Гальванотехника для ювелиров: практ. пособие / И.Х. Халилов. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2003. – 60 с.
9. Практикум по прикладной электрохимии : учеб. пособие для вузов / Н.Г. Бахчисарайцян, Ю.В. Борисоглебский, Г.К. Буркат [и др.] / под ред. В.Н. Варыпаева, В.Н. Кудрявцева. – 3-е изд., пер. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.
10. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии / В.Н. Флеров. – М. : Изд-во «Высшая школа», 1987. – 292 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Принципова електрична схема установки для осадження електролітичних покриттів



Умовні позначення: К – катод; Ан – анод; В – випрямляч; R – реостат; А – амперметр; V – вольтметр

***Попередня підготовка зразків перед електролітичним
нанесенням срібних та золотих покриттів***

Підготовка поверхні міді та її сплавів. Мідні електроди та електроди з її сплавів (латунь, бронза) спочатку хімічно знежирюють у розчині соди, а потім оброблюють у розчині для блискучого травлення, до складу якого входять такі кислоти, г/дм³: кислота фосфатна – 940, кислота нітратна – 280, кислота ацетатна – 250, тіосечовина – 0,25 при кімнатній температурі протягом 1-ї хвилини. Після цього електроди промивають у проточній воді та активують протягом 2-х хвилин у розчині хлоридної кислоти (1:1 за об'ємом). Після хімічної активації електроди промивають у дистильованій воді та сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Підготовка поверхні нікелю. Нікелеві електроди після хімічного знежирення в розчині соди травлять протягом 2-х хвилин у розчині хлоридної кислоти (2:1 за об'ємом), промивають у проточній воді та витримують у 20 % - ному розчині цитратної кислоти протягом 30 хвилин. Після цього електроди промивають у дистильованій воді та сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Підготовка поверхні срібла або мельхіору. Електроди зі срібла або мельхіору спочатку хімічно знежирюють у розчині соди, а потім промивають у холодній проточній воді та витримують у розчині для активації поверхні, що містить 100 г/дм³ сульфатної кислоти, протягом 5 хв. Після хімічної активації електроди промивають у дистильованій воді та сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Додаток 3

Визначення адгезії покриття

Метод нанесення сітки подряпин. На поверхні покриття за допомогою сталевого вістря нанести 4–6 паралельних та стільки ж перпендикулярних ліній глибиною до основного металу на відстані 2–3 мм одна від одної. Лінії слід проводити в одному напрямку. На визначеній поверхні не повинно бути відшаровування покриття.

Метод вигину. Деталі з покриттям піддають вигину під кутом 90° в обидві сторони до зламу. У місці зламу покриття не повинно відшаровуватися від основи.

ЗМІСТ

Вступ	3
Лабораторна робота 1. Електролітичне сріблення	4
1.1. Основні теоретичні положення	4
1.1.1. Властивості срібла та галузі застосування покриттів	4
1.1.2. Електроліти для осадження срібних покриттів	5
1.1.3. Попередня підготовка поверхні деталей перед срібленням	12
1.1.4. Додаткова обробка срібних покриттів	13
1.1.5. Способи видалення неякісних срібних покриттів та регенерації відходів срібла	13
Запитання для самоконтролю	14
1.2. Практична частина	15
1.2.1. Задачі	15
1.2.2. Методика проведення експерименту	16
1.2.3. Завдання до виконання роботи	17
1.2.4. Необхідні прилади й реактиви	18
1.2.5. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи	19
Лабораторна робота 2. Електролітичне золотіння	20
2.1. Основні теоретичні положення	20
2.1.1. Властивості золота та галузі застосування золотих покриттів	20
2.1.2. Електроліти для осадження золотих покриттів	21
2.1.3. Додаткова обробка позолочених виробів	27
2.1.4. Золотіння без зовнішнього джерела струму	27
2.1.5. Способи видалення неякісних золотих покриттів та регенерації електролітів золотіння	28
Запитання для самоконтролю	29
2.2. Практична частина	30
2.2.1. Задачі	30
2.2.2. Методика проведення експерименту	31
2.2.3. Завдання до виконання роботи	33
2.2.4. Необхідні прилади й реактиви	34
2.2.5. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи	34
Список літератури	35
Додатки	36

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт

«Електролітичне сріблення» та «Електролітичне золотіння»

для студентів спеціальностей «Технічна електрохімія» і

«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Укладачі СМІРНОВА Ольга Леонідівна
 ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович

Роботу до видання рекомендувала проф. Самойленко Н. М.

Відповідальний за випуск проф. Тульский Г. Г.

План 2018 р., поз. 126

Підп. до друку 20.06.2018. Формат 60×84 ¹/₁₆. Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 2. Наклад 50 прим.. Зам. № __.
Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Видавничий центр «МОДЕЛІСТ».
(ФО-П Миронов М. В., свідоцтво про державну реєстрацію ВО4 № 022953)
м. Харків, вул. Мистецтв, 3, літер Б-1
тел.: (057) 717-03-54, www.modelist.in.ua